

4a,6-Bis-(N-Methylanilino)-7-hydroxy-2,3,8-trimethyl-4a,9a-dihydro-xanthen-1,4-dion: Ein Thermolyseprodukt von 6-(N-Methylanilino)-7a-methyl-3a,7a-dihydroindazol-4,7-dion

Manfred Schubert-Zsilavecz*

Institut für Pharmazeutische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, 8010 Graz, Österreich

4a,6-Bis-(N-Methylanilino)-7-hydroxy-2,3,8-trimethyl-4a,9a-dihydro-xanthene-1,4-dione: A Thermolytic Product of 6-(N-Methylanilino)-7a-methyl-3a,7a-dihydro-indazol-4,7-dione

Summary. 4a,6-Bis-(N-methylanilino)-7-hydroxy-2,3,8-trimethyl-4a,9a-dihydro-xanthene-dione (**4**) was obtained by thermolysis of 6-(N-methylanilino)-7a-methyl-3a,7a-dihydroindazol-4,7-dione (**1**). The structure was determined on basis of 1D- and 2D-NMR techniques.

Keywords. Dihydroxanthenedione; 2D-NMR; ^1H - ^{13}C -Shift-correlation; COLOC.

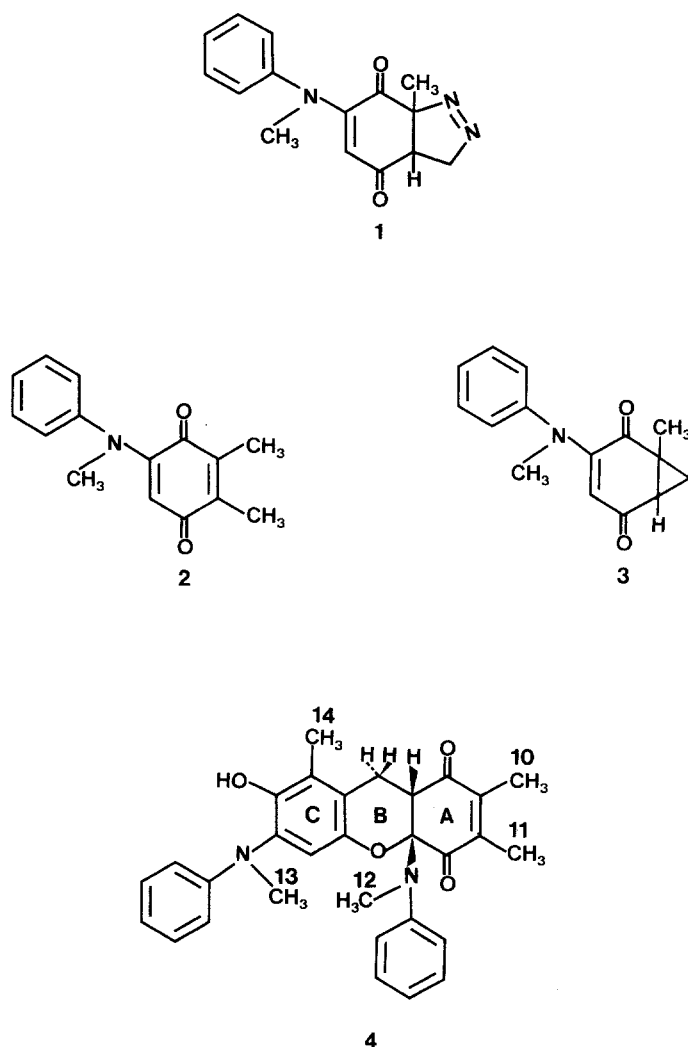
Einleitung

6-(N-Methylanilino)-7a-methyl-3a,7a-dihydroindazol-4,7-dion (**1**) bildet beim Erhitzen in siedendem Acetonitril unter Stickstoffabspaltung das Xylochinon **2** (15% d. Th.) und das Bicycloheptendion **3** (9% d. Th.). Daneben entsteht eine weitere, gelbgefärbte Verbindung (13% d. Th.), der auf der Basis von spektroskopischen Untersuchungen – UV/VIS, IR, MS und ^1H -NMR (60 MHz) – die Struktur **4** zugeordnet wurde [1 – 2]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die vorgeschlagene Struktur für das Thermolyseprodukt **4** mittels moderner NMR-Techniken abzusichern.

Ergebnisse und Diskussion

Der Beweis für die Dihydro-xanthendionstruktur von **4** konnte anhand der SEFT- ^{13}C -NMR-, ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelations- und COLOC-NMR-Spektren [3] erbracht werden: Im SEFT- ^{13}C -NMR-Spektrum (Lösungsmittel CDCl_3) werden bei einer Meßtemperatur von 25 °C im Einklang mit der postulierten Struktur 13 Signale für CH- und CH_3 -Gruppen und 13 Signale für C- und CH_2 -Paritäten beobachtet (aufgrund der ungehinderten Rotation der N-Phenylringe und der damit

* Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner zum 70. Geburtstag gewidmet



verbundenen magnetischen Äquivalenz der *o*- und *m*-Kohlenstoffatome, werden im Spektrum 4 Signale weniger, als es der Summenformel entspricht, beobachtet). Durch Einbeziehung der ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelationsspektren (siehe Abb. 1) gelang die Zuordnung der beobachteten Signale (Tab. 1).

Das ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektrum zeigt insgesamt 15 Cross-peaks in Übereinstimmung mit der Struktur 4. Im COLOC-Spektrum findet man die in Tabelle 2 angeführten Korrelationssignale. Ausgehend von den Signalen für die Protonen der N-Methylgruppen findet man im COLOC-Spektrum Kreuzsignale bei 147.85 und 93.75 ppm bzw. bei 149.26 und 134.60 ppm. Damit konnten einerseits die Kohlenstoffatome C-1' und C-4a, andererseits die Kohlenstoffe C-1'' und C-6 zugeordnet werden. Aufgrund der Konjugation der N-Phenylgruppe in Position 6 mit dem aromatischen Ring C des Dihydro-xanthendionsystems sind die Signale für die Kohlenstoffe C-2'' und C-4'' gegenüber den analogen Signalen der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome des nichtkonjugierten N-Phenylringes deutlich zu tieferem Feld verschoben.

Da das Sauerstoffatom des Pyranringes, wie auch der Aminsubstituent in α -Position einen abschirmenden Effekt auf das Carbonylkohlenstoffatom C-4 besitzt-

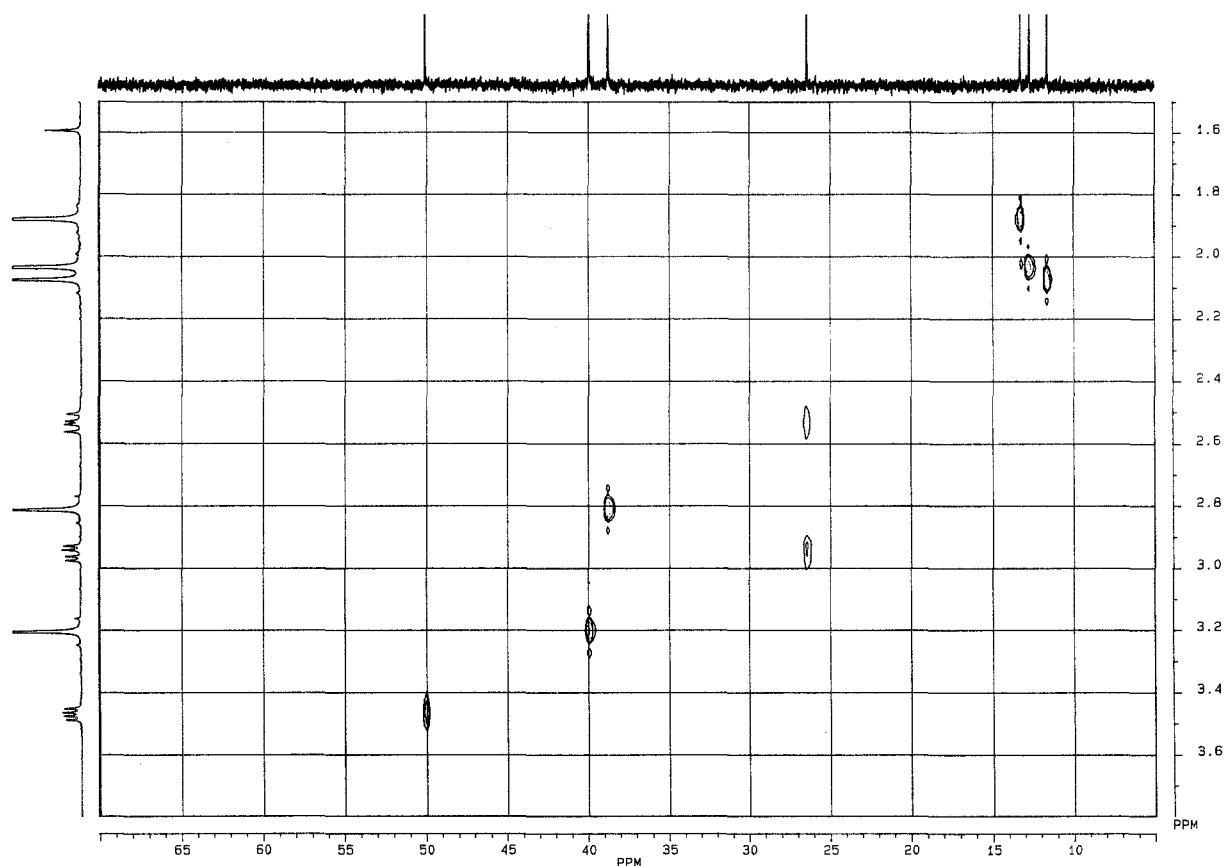


Abb. 1. 500/125 MHz- ^1H - ^{13}C -Korrelationen der Verbindung **4**; 1.40 – 3.80/5.0 – 70.0 ppm-Teilmatrix

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (im ppm) von **4** in CDCl_3

C-Nr.	^1H	^{13}C	C-Nr.	^1H	^{13}C
1		197.63	7	5.83 OH	121.80
4		195.19	4''	6.86	119.26
1''		149.26	8 a		116.52
4b		147.85	2'	6.75	115.04
1'		147.05	5	6.73	111.61
8		144.93	4 a		93.75
2		143.03	9 a	3.46 ^a	50.06
3		141.54	13	3.20	39.94
6		134.60	12	2.81	38.74
3''	7.24	129.10	9	2.53/2.95 ^b	26.41
3'	7.22	128.99	11	1.88	13.26
2''	7.17	127.88	10	2.03	12.70
4'	7.13	126.05	14	2.07	11.61

^a ABM-System, Teil M ($^3J_{\text{AM}} = 11.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{BM}} = 6.4 \text{ Hz}$)

^b ABM-System, Teil A und B ($^2J_{\text{AB}} = 16.9 \text{ Hz}$)

Tabelle 2. Korrelationssignale von **4** im ^1H - ^{13}C -COSY- und COLOC-Spektrum (Werte in ppm) in CDCl_3

^1H	HC-COSY	COLOC
1.88	13.26	195.19/143.03/141.54/13.26
2.03	12.70	197.63/143.03/141.54/12.70
2.07	11.61	144.93/121.80/116.52/11.61
2.53		116.52
	26.41	
2.95		—
2.81	38.74	147.85/93.75
3.20	39.94	149.26/134.60
3.46	50.06	—
5.83 OH	—	121.80
6.73	111.61	147.05/144.93/116.52
6.75	115.04	115.04
6.86	119.26	—
7.13	126.05	126.05
7.17	127.88	—
7.22	128.99	—
7.24	129.10	—

zen (vgl. [4]), kann das bei höherem Feld liegende Carbonylsignal dem Kohlenstoff C-4 zugeordnet werden. Auf die Doppelbindung $\text{C}^2=\text{C}^3$ ist der Einfluß der beiden Heteroatome ebenfalls bemerkbar: Das Kohlenstoffatom C-3 ist gegenüber C-2 geringfügig zu höherem Feld verschoben. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung werden im COLOC-Spektrum, von den olefinischen Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 ausgehend, jeweils ein Kreuzsignal zu den Methylprotonen bei 1.88 ppm bzw. 2.03 ppm gefunden, welche ihrerseits Kreuzsignale zu den benachbarten Carbonylkohlenstoffatomen zeigen.

Die cis-Verknüpfung des Cyclohexendionringes A mit dem Pyranring B beweisen die NOE-Experimente: Sättigen der Resonanz der N-Methylgruppe bei 2.81 ppm führt zu einem NOE beim Proton H-9a (M-Teil des ABM-Systems mit Zentrum bei 3.46 ppm). Umgekehrt führt auch das Sättigen der Resonanzen dieses Protons zu einem NOE beim Singulett für die Methylgruppe bei 2.81 ppm sowie zu einem leichten NOE im Aromatenbereich bei 6.75 ppm.

Durch die oben angeführten Kernresonanzexperimente konnte die Dihydroxanthendionstruktur von **4** bestätigt und durch Anwendung moderner Techniken der NMR-Spektroskopie eine Zuordnung aller Protonen- und Kohlenstoffresonanzen getroffen werden.

Experimentelles

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem Bruker AC 500-NMR-Spektrometer mit ca. 30 mg **4** (Herstellung siehe [1]) in 0.5 ml CDCl_3 . Typische Parameter für die 2D-Experimente (^1H - ^{13}C -COSY, COLOC) waren: SW_1 : 2 840 Hz, SW_2 : 29.4 KHz, NS = 128 (160), Datenmatrix 2 K $\times$ 256.

Das COLOC-Experiment wurde für eine Kopplungskonstante von 10 Hz optimiert. Zur Durchführung der zweidimensionalen NMR-Experimente wurden vom Gerätehersteller bereitgestellte Programme verwendet. Für die Durchführung der Kern-Overhauser-Experimente wurde ein Varian XL-200-NMR-Spektrometer verwendet.

Dank

M.S.-Z. dankt Herrn Prof. Dr. E. Haslinger, Laboratorium für Organische Chemie der Universität Bayreuth, für die freundliche Zurverfügungstellung des 500-MHz-Spektrometers. Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, wird für die Durchführung der Kern-Overhauser-Experimente gedankt.

Literatur

- [1] Tanzmeister S. (1982) Diplomarbeit. Universität Graz
- [2] Wotawa M. (1984) Diplomarbeit. Universität Graz
- [3] Kessler H., Gehrke M., Griesinger C. (1988) *Angew. Chem.* **100**: 507
- [4] Höfle G. (1976) *Tetrahedron* **32**: 1431

Eingegangen 15. Oktober 1990. Angenommen 9. November 1990